

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-165851
(43)Date of publication of application : 22.06.2001

(51)Int.CI.

G01N 21/27
G01N 23/227
G01N 27/62
// G21B 1/00

(21)Application number : 11-350828

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 09.12.1999

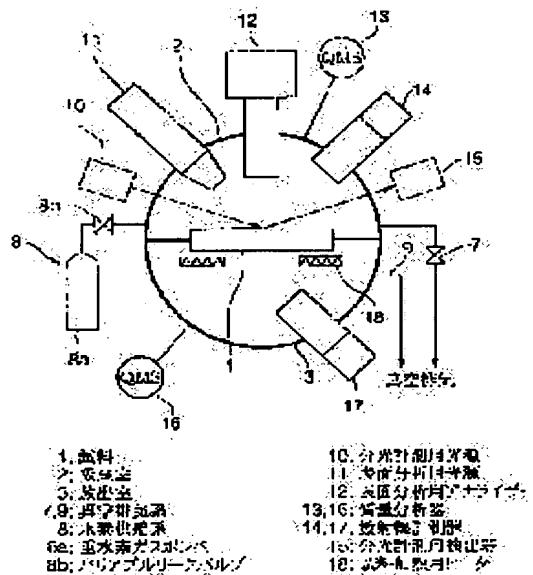
(72)Inventor : ITO TAKEHIKO
SAKANO MITSURU
IWAMURA YASUHIRO

(54) ANALYTICAL METHOD AND APPARATUS FOR SURFACE REACTION PROCESS OF DIFFUSING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To accurately analyze a state of reaction of a diffusing material without a possibility of mixing with impurities.

SOLUTION: Measurement and analysis of a state of a sample 1 before and after reaction in an occlusion chamber 2 and in a release chamber 3 respectively make it possible to analyze what reaction occurs on the sample 1, what substance is formed by the reaction, and to what state the sample after reaction changed from the state before reaction. Since the occlusion chamber 2, the sample 1 and the release chamber 3 are maintained airtight in a state of vacuum, where is no possibility of mixing with impurities. Thus, the state of the sample before and after reaction can be measured and analyzed accurately; accurate measurement and analytical data can be obtained; and a reaction process can be clearly analyzed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.03.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-06517

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 01.04.2004

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-165851

(P2001-165851A)

(43) 公開日 平成13年6月22日 (2001.6.22)

(51) Int.Cl.⁷
G 0 1 N 21/27
23/227
27/62
// G 2 1 B 1/00

識別記号

F I
C 0 1 N 21/27
23/227
27/62
G 2 1 B 1/00

テマコート⁸ (参考)
B 2 G 0 0 1
2 G 0 5 9
V
Y

審査請求 有 請求項の数 8 O.L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-350828
(22) 出願日 平成11年12月9日 (1999.12.9)

(71) 出願人 000006208
三菱重工業株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
(72) 発明者 伊藤 岳彦
神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1
三菱重工業株式会社基盤技術研究所内
(72) 発明者 坂野 充
神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1
三菱重工業株式会社基盤技術研究所内
(74) 代理人 100112737
弁理士 藤田 考時 (外3名)

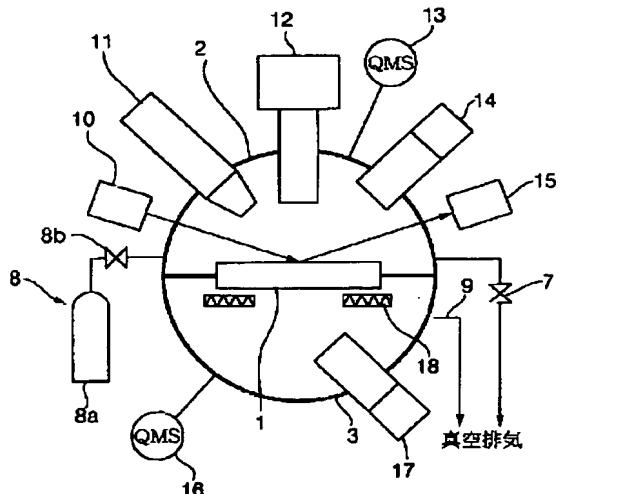
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 拡散材料の表面反応過程分析方法及びその装置

(57) 【要約】

【課題】 不純物混入のおそれなく、拡散材料の反応状態を正確に解析する。

【解決手段】 吸収室2での試料1の反応前後の状態と、放出室3での反応前後の状態とをそれぞれ計測し、かつ分析するので、試料1に如何なる反応が起き、またこの反応により如何なる物質が生成され、さらに反応の前後で試料が如何なる状態に変化したかを分析でき、しかも吸収室2と試料1と放出室3間は真空状態に気密保持され続けるので、不純物が混入するおそれが何等なく、試料における反応前後の状況を正確に計測・分析でき、正確な計測・分析データを得ることができ、反応過程を明確に解析できる。



- 1: 試料
2: 吸収室
3: 放出室
4: 真空供給系
5: 重水素ガスボンベ
6: バリアブルリーケバルブ
7: 真空排気
8: 水素供給系
9: 分光計測用光源
10: 表面分析用光源
11: 表面分析用アライザ
12: 質量分析器
13, 16: 放射線計測器
14, 17: 放射線計測用検出器
15: 分光計測用検出器
18: 試料加熱用ヒーター

【特許請求の範囲】

【請求項1】 吸収室と放出室との境界位置に、水素又は重水素の何れか一方のガスを拡散し得る拡散材料を互いに気密状態で挟んで配置し、前記ガスを吸収室から拡散材料中を経て放出室に放出させる拡散材料の表面反応過程分析方法であって、
吸収室及び放出室を真空引きする工程と、
真空状態の吸収室内に前記ガスを充填する工程と、
放出室のガス状核反応生成物を検出する工程、又は／
及び、拡散材料のガス吸収側表面を分析する工程とを有することを特徴とする拡散材料の表面反応過程分析方法。

【請求項2】 吸収室と放出室との境界位置に、水素又は重水素の何れか一方のガスを拡散し得る拡散材料を互いに気密状態で挟んで配置し、前記ガスを吸収室から拡散材料中を経て放出室に放出させる拡散材料の表面反応過程分析方法であって、
吸収室及び放出室を真空引きする工程と、
吸収室及び放出室が真空状態にある時に、拡散材料の表面を分析する工程と、
真空状態の吸収室内に前記ガスを充填する工程と、
拡散材料のガス吸収側表面を分析する工程とを有することを特徴とする拡散材料の表面反応過程分析方法。

【請求項3】 吸収室と放出室との境界位置に、水素又は重水素の何れか一方のガスを拡散し得る拡散材料を互いに気密状態で挟んで配置し、前記ガスを吸収室から拡散材料中を経て放出室に放出させる拡散材料の表面反応過程分析方法であって、
吸収室及び放出室を真空引きする工程Aと、
吸収室及び放出室が真空状態にある時に、拡散材料の表面を分析する工程Bと、
真空状態の吸収室内に前記ガスを充填する工程Cと、
拡散材料のガス吸収側表面を分析する工程Dと、
これら工程C、Dを所定回数繰り返し行う工程Eとを有することを特徴とする拡散材料の表面反応過程分析方法。

【請求項4】 水素又は重水素の何れか一方のガスを拡散し得る拡散材料を互いに気密状態で挟んで配置する吸収室及び放出室と、
吸収室及び放出室をそれぞれ真空にする真空排気系と、
吸収室に前記ガスを充填する水素供給系と、
放出室のガス状核反応生成物を検出する検出手段とを備えることを特徴とする拡散材料の表面反応過程分析装置。

【請求項5】 前記検出手段として、質量分析器が用いられるることを特徴とする請求項4記載の拡散材料の表面反応過程分析装置。

【請求項6】 水素又は重水素の何れか一方を拡散し得る拡散材料を互いに気密状態で挟んで配置する吸収室及び放出室と、

吸収室及び放出室をそれぞれ真空にする真空排気系と、
吸収室に前記ガスを充填する水素供給系と、
拡散材料のガス吸収側表面を分析する分析手段とを備えることを特徴とする拡散材料の表面反応過程分析装置。

【請求項7】 前記分析手段は、ガス吸収側表面に生成される元素、同位体比、化学結合状態、吸着状態等を計測する表面分析器を備えてなり、
この表面分析器は、少なくとも、拡散材料より放出される電子・イオンを計測するエネルギー分析器、又は、拡散材料より反射される反射光、散乱光を取り込んで計測する分光分析器の何れか一方を備えることを特徴とする請求項6記載の拡散材料の表面反応過程分析装置。

【請求項8】 X線、中性子、ガンマ線、荷電粒子等の放射線を計測する核反応計測機器を更に備えることを特徴とする請求項4～請求項7のいずれかに記載の拡散材料の表面反応過程分析装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素あるいは重水素が拡散材料中に拡散しながら透過したとき、その拡散試料の反応状態を観察して解析する拡散材料の表面反応過程分析方法と、それを実施するための表面反応過程分析装置とに係り、特に拡散材料の反応分析能力を飛躍的に高めるのに好適なものに関する。

【0002】

【従来の技術】水素あるいは重水素を用いて試料に反応させる従来技術として、特開平8-166476号公報、同8-166477号公報に示される技術がある。上記特開平8-166476号公報（以下、第一の従来技術という）には、パラジウムなどの金属やその合金等の固体に、軽水素と重水素との何れか一方を含ませて作成した試料を、真空容器内でヒータにより加熱して、試料内で前記何れか一方のガスを移動させ、人為的に核融合反応を引き起こす技術が開示されている。

【0003】また、上記特開平8-166477号公報（以下、第二の従来技術という）には、電解溶液側の電気分解セルと、真空容器と、パラジウム等からなる試料としての陰極電極との間が気密的に閉じられるように装置を構成し、陰極電極と陽極電極とにより電解溶液の電気分解を行うことにより、その際の核反応によって生成された、電解溶液内を通過できない荷電粒子やX線を検出できるようにした技術が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、第一の従来技術では、真空容器を用いその内で核融合反応を誘発するものの、水素あるいは重水素を長時間連続的に拡散させることができない。また、この従来技術は、核融合反応の結果発生する放射線を計測するものであり、各反応生成物質（元素変換）を計測するものではない。他方、第二の従来技術では、電解吸蔵を用いているため、

核反応生成物が大量に生成される場合を除いて、不純物混入のおそれがあり、計測の正確性に欠けるという問題がある。

【0005】本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、水素あるいは重水素が一方の真空室内から拡散材料中へ拡散して他方の真空室に放出した際、不純物が何等混入することなく、拡散材料の反応状態を正確に解析することができ、しかも長時間連続的に拡散させることができる水素拡散材料の表面反応過程分析方法を提供すること、及び該方法を的確に実施し得る水素拡散材料の表面反応過程分析装置を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するためには、以下に示す手段を採用した。すなわち、本発明に係る拡散材料の表面反応過程分析方法は、吸蔵室及び放出室を真空引きする工程と、真空状態の吸蔵室内に前記ガスを充填する工程と、放出室のガス状核反応生成物を検出する工程、又は／及び、拡散材料のガス吸蔵側表面を分析する工程とを有することを特徴とするものである。

【0007】この構成では、一方の真空室（吸蔵室）に充填された水素あるいは重水素が、拡散材料中を拡散して他方の真空室（放出室）に放出されるから、不純物混入のおそれがない、拡散材料の反応状態を正確に解析することが可能となる。また、水素あるいは重水素を長時間連続的に拡散させることも可能となる。しかるに、拡散材料表面での水素の吸着状態や電子状態、拡散材料表面から放出される放射線、拡散材料表面に微量生成される反応生成物質やその同位体比等を計測して分析すれば、拡散材料表面で誘起される反応の状態を高精度に解析することが可能となる。

【0008】また、本発明に係る拡散材料の表面反応過程分析方法は、吸蔵室及び放出室を真空引きする工程と、吸蔵室及び放出室が真空状態にある時に、拡散材料の表面を分析する工程と、真空状態の吸蔵室内に前記ガスを充填する工程と、拡散材料のガス吸蔵側表面を分析する工程とを有することを特徴とするものである。

【0009】この構成では、不純物混入のおそれがないこと、水素あるいは重水素を長時間連続的に拡散させ得る他、一方のガスが透過する前の拡散材料表面の状態と、透過した後の拡散材料表面の状態とを計測することにより、拡散材料の反応前後の状態を分析し得て、拡散材料表面で誘起される反応前後の状態をも解析することが可能となる。

【0010】さらに、本発明に係る拡散材料の表面反応過程分析方法は、吸蔵室及び放出室を真空引きする工程Aと、吸蔵室及び放出室が真空状態にある時に、拡散材料の表面を分析する工程Bと、真空状態の吸蔵室内に前記ガスを充填する工程Cと、拡散材料のガス吸蔵側表面

を分析する工程Dと、これら工程C、Dを所定回数繰り返し行う工程Eとを有することを特徴とするものである。

【0011】この構成では、時間経過に伴い、拡散材料表面に物質が種々生成されることがわかり、しかも、導入時間を何回かに区切ることで、拡散材料表面反応生成過程をより一層正確に解析することが可能となる。

【0012】本発明の拡散材料の表面反応過程分析装置は、水素又は重水素の何れか一方のガスを拡散し得る拡散材料を互いに気密状態で挟んで配置する吸蔵室及び放出室と、吸蔵室及び放出室をそれぞれ真空にする真空排気系と、吸蔵室に前記ガスを充填する水素供給系と、放出室のガス状核反応生成物を検出する検出手段とを備えることを特徴とするものであり、この検出手段としては、例えば、質量分析器が用いられる。

【0013】また、本発明の拡散材料の表面反応過程分析装置は、水素又は重水素の何れか一方を拡散し得る拡散材料を互いに気密状態で挟んで配置する吸蔵室及び放出室と、吸蔵室及び放出室をそれぞれ真空にする真空排気系と、吸蔵室に前記ガスを充填する水素供給系と、拡散材料のガス吸蔵側表面を分析する分析手段とを備えることを特徴とするものである。

【0014】分析手段は、ガス吸蔵側表面に生成される元素、同位体比、化学結合状態、吸着状態等を計測する表面分析器を備えてなり、この表面分析器は、少なくとも、拡散材料より放出される電子・イオンを計測するエネルギー分析器、又は、拡散材料より反射される反射光、散乱光を取り込んで計測する分光分析器の何れか一方を備えることを特徴とするものである。

【0015】さらに、本発明の拡散材料の表面反応過程分析装置は、上記の構成に加えて、X線、中性子、 gamma線、荷電粒子等の放射線を計測する核反応計測機器を更に備えることを特徴とするものである。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を、図1～図14に基づいて説明する。まず、本発明の実施の形態を述べる前に、本発明の原理を説明する。図1に示すように、水素拡散材料としての試料1と、二つの真空チャンバー2、3を用意し、これら二つの真空チャンバー2、3の境界位置に試料1を気密保持された状態で配置する。

【0017】そして、一方の真空チャンバー2内に重水素ガスを充填し、その状態で他方の真空チャンバー3内を真空排気すると、真空チャンバー2に充填された重水素が試料1中を拡散しながら真空チャンバー3側へ透過することとなり、一方の真空チャンバー2内の重水素が試料1中を経て他方の真空チャンバー3に連続的に拡散放出される。

【0018】上記重水素の拡散過程においては、重水素はまず試料1の表面に吸着され、その後試料内部へと吸

貯され、さらにその後試料を透過し続けることによって連続的に拡散することとなるが、そのとき試料表面での水素の吸着状態や電子状態、また試料表面から放出される放射線、試料表面に微量生成される反応生成物質やその同位体比等を計測して分析すれば、試料表面で誘起される反応の状態を解析することが可能となる。

【0019】なお、図1では重水素ガスを用いているが、これに限らず水素ガスで代用しても同様の作用効果を得ることができることは勿論である。そこで、以降の説明では、全て重水素ガスを用いることとしている。

【0020】次に、本発明の第一の実施形態による表面反応過程分析装置について、図2に基づき説明する。同図では、図1と同一符号のものはそれぞれ同じもの若しくは相当するものを表している。図2において、符号1は水素拡散材料である試料、2は一方の真空チャンバーである吸蔵室、3は他方の真空チャンバーである放出室であり、吸蔵室2と放出室3との境界位置には試料1が配置され、両室2、3間は不純物等が混入しないよう気密保持されている。

【0021】ここで、気密保持するための構成としては、例えば図3に示すように、吸蔵室2と放出室3との境界位置に透過窓4aを有する真空フランジ4が設けられ、該フランジ4の透過窓4aの位置に試料ホルダー5を介して試料1が取付けられると共に、試料1の外周部と真空フランジ4との間にOリング6が介設されることにより、吸蔵室2、放出室3間が気密保持されている。

【0022】なお、試料1としては、水素を拡散しながら透過させる材料であるなら何でもよく、例えばパラジウム、チタン、バナジウム等があるが、ここでは主としてパラジウムを用いる。また、吸蔵室2及び放出室3の構成材料、真空フランジ4、Oリング6等の構成材料は、重水素や拡散材料と触れても何等悪影響を受けることのない材質で構成されている。

【0023】吸蔵室2には、真空排気系7、水素供給系8がそれぞれ接続され、放出室3には真空排気系9が接続されている。真空排気系7は、重水素ガスの供給に際し、予め吸蔵室2を高真空中に保つためのものである。また、水素供給系8は、真空中にある吸蔵室2に重水素ガスを充填するものであり、重水素ガスボンベ8a、バリアブルリークバルブ8bからなっている。真空排気系9は、放出室3を常に真空中に保つためのものである。

【0024】吸蔵室2には、試料1の吸蔵室側表面に生成される元素、その同位体比、水素の吸着状態、及び化学結合状態等をそれぞれ計測し、かつ分析する表面分析手段が設けられている。この表面分析手段は、大別すると、エネルギー分析部と分光分析部とからなっている。

【0025】エネルギー分析部は、試料1に向かって照射し、該試料表面上に存在する物質のX線、電子線、粒子線などを励起させる表面分析用光源11と、試料より

放出される電子・イオンのエネルギーを計測する表面分析用アナライザー12とを有し、試料表面の元素及びその同位体比をそれぞれ分析して特定すると共に、試料表面への吸着物の種類、吸着状態の分布をも判別・分析できるようにしている。

【0026】なお、表面の元素分析としては、例えばX線光電子分光(XPS)、オージェ電子分光(AES)法があり、同位体比分析法としては、二次イオン質量分析(SIMS)、飛行時間型質量分析(TOF-SIMS)等があり、表面吸着種・吸着状態分析法としては、エネルギー損失分光(ELS)があるが、何れにしろ、対象物及び所期の目的を考慮し、適した手法を採用すればよい。

【0027】一方、分光分析部は、試料1の表面に向かって赤外光、可視光を照射する分光計測用光源10と、その試料1から反射される反射光、散乱光を取り込んで計測する分光計測用検出器15とを有し、これによっても試料表面への吸着種類、吸着状態を判別・分析できるようにしている。この分光分析としては、赤外線反射分布(FTIR)、ラマン散乱分光を採用している。

【0028】吸蔵室2、放出室3の両室には、X線、中性子、ガンマ線、荷電粒子線等の放射線を計測する放射線計測器14、17と、試料1から生成されるガス状生成物を検出する質量分析器13、16とがそれぞれ備えられている。質量分析器13、16は、ガス状生成物を検出すると共に、両室2、3内の重水素量を計測することにより、試料1を透過する重水素の透過量をも評価するようにしている。

【0029】放出室3には試料1の下方位置に、所期のデータが得られるよう試料1を加熱励起する加熱用ヒーター18をも備えられている。

【0030】上記の如き構成された表面反応過程分析装置においては、吸蔵室2と放出室3との境界位置に試料1がセットされると、まず、真空排気系7、9により吸蔵室2、放出室3を真空中に保ち、それぞれ所定圧の真空中に保つた時点で、真空排気系7の真空バルブを閉じ、その後、水素供給系8より吸蔵室2内に重水素ガスを導入し、所定時間充填される。

【0031】このとき、吸蔵室2内に充填された重水素は、まず試料1の表面に付着し、次いで試料1中を次第に拡散しながら透過して放出室3に放出される。そして、その過程において試料1表面が重水素により反応するが、その反応前後の状態を上記表面検出手段及び放射線計測器14、17並びに質量分析器13、16によって計測し、かつ分析する。

【0032】このように、本実施の形態による分析装置によれば、吸蔵室2での試料1の反応状態と、放出室3での反応状態とをそれぞれ計測し、かつ分析できるので、上記第一、第二の従来技術では実現し得なかった、試料1に如何なる反応が起き、またこの反応により如何

なる物質が生成され、さらに反応の前後で試料が如何なる状態に変化したかということを分析することができる。

【0033】しかも、吸蔵室2と試料1と放出室3間が真空状態に気密保持され続けるので、電解溶液を用いた上記第二の従来技術では実現し得なかった、不純物混入のおそれなく、試料における反応前後の状況を正確に計測・分析できる結果、信頼性の高い正確な計測・分析データを得ることができる。従って、試料表面での重水素の吸着状態や電子状態、試料表面上で生成される物質やその同位体比と、試料より放出される放射線をそれぞれ正確に計測・分析できるので、試料表面で誘起される反応過程を明確に解析することができる。

【0034】また本分析装置においては、真空排気系7、9と、水素供給系8と、放射線計測器14、17と、質量分析器13、16と、表面分析用光源11及び表面分析用アライザー12を有するエネルギー分析部、分光用光源及び分光計測用検出器15を有する分光分析部と、加熱用ヒーター18とを備えて構成されているので、試料1に如何なる反応が起き、またこの反応により如何なる物質が生成され、さらに反応の前後で試料1が如何なる状態に変化したかを確実に分析することができ、上記分析方法を的確に実施することができる。

【0035】さらに、表面分析手段が、エネルギー分析部と分光分析部とからなっており、それら二系統でそれぞれ独立的に計測し、かつ分析するので、試料表面に生成される元素、その同位体比、重水素の吸着状態、及び化学結合状態等を検出することができるばかりでなく、試料1表面に生成される種々のものの分析を的確に行うこともできる。

【0036】次に、本発明の第二の実施形態による表面反応過程分析装置について、図4～図8に基づき説明する。本実施の形態で取り扱う試料としては、パラジウム単結晶(Φ16mm, 厚さ10mm, 111面の面方位)を用いる。但し、この単結晶をこのまま使用するのではなく、実験に際しては、重王水で100秒間エッチング処理することにより単結晶表面の不純物を除去する。以下、不純物の除去されたパラジウム単結晶を以下にPd基板101と称す。

【0037】次いで、このPd基板101上に、図4に示すように、CaO-Pd層102を成膜装置により1000Åの厚さで成膜する。このCaO-Pd層102は、CaがPd中約10%の比率であり、CaOとPdとがアルゴンイオンビームで同時スパッターすることにより成膜される。その後、CaO-Pd層102の上に、上記と同様アルゴンイオンビーム照射することによりPd層103を100Åの厚さで成膜する。このようにして得られた三層構造の試料1を本分析装置にセットする。

【0038】本分析装置は、実際に実験を行う規模の構

成であり、図5に示すように、吸蔵室2にはロータリポンプ7a、真空バルブ7bを有する真空排気系7と、重水素ガスボンベ8a、バリアブルリークバルブ8bからなる水素供給系8が接続されている。この場合、水素供給系8の下流部と真空排気系7の上流部とが共通管23の一端に接続され、かつ該供給管23の他端が吸蔵室2に連絡されている。また、吸蔵室2には、その室内用の圧力計19が設置されている。

【0039】一方、放出室3にはロータリポンプ9a、ターボ分子ポンプ9aを有する真空排気系9が接続される他、放射線計測器としてのX線検出器17と、質量分析器16と、真空ゲージ20とが設置されている。質量分析器16は、試料1を通過する重水素のガス量を計測すると共に、例えばヘリウムなどのガス状の核反応生成物質をも計測して分析するようしている。

【0040】本実施の形態では、まず試料1が吸蔵室2と放出室3間にセットされる。その際、試料1は図6に示すように、成膜されたPd層103側が吸蔵室2、Pd基板101側が放出室3となるように配置される。なお、吸蔵室2と放出室3間の境界位置は図3にて前述した気密構造と同様であるので、ここではその説明を省略する。

【0041】試料1がセットされた後、吸蔵室2及び放出室3の両室がそれぞれ真空排気系7、9により所定圧に真空排氣される。この場合、放出室3の到達真空度は、 1.33×10^{-9} KPaである。また、吸蔵室2は所定圧に真空排氣された後、真空バルブ7bを閉じておく。次いで、水素供給系8のバリアブルリークバルブ8bを開き、前記ボンベ8a中の重水素ガスを吸蔵室2に導入し続け、該吸蔵室2を1気圧に保つ。このときの吸蔵室2内の圧力は圧力計19によりモニタする。そして、この状態を100時間維持する。

【0042】この経過時間中、放出室2では質量分析器16が試料1から拡散しながら透過する重水素量、及びガス状生成物を計測し、またX線検出器17がX線を計測し続ける。質量分析器16の計測結果を図7に、X線検出器17の計測結果を図8に示す。

【0043】図7は質量数4からなる重水素分子のイオン電流の時系列変化を表しており、重水素分子量に相当するイオン電流が時間経過とともに増大することがわかる。同図によれば、質量分析器16の計測結果により、吸蔵室2内の重水素が試料1中を拡散して透過したこと意味する。また、この重水素は実験中の長時間にわたり放出室3内に放出し続けているので、試料1中に連続的に重水素を拡散させていることが実現できた。

【0044】図8はX線カウント数の時系列変化を表しており、同図によれば、吸蔵室2に重水素ガスを導入後、50時間の経過後、X線カウント数が標準偏差の三倍(3σ)を超えた数値となり、試料1よりX線が放出されたことを意味する結果が得られた。従って、放出室

3側に質量分析器16、X線検出器17を設け、これらによって計測することにより、試料1に対し長時間に渡り連続的に重水素が拡散させていることがわかる。

【0045】また、X線のような放射線が発生していることも確実に検出することができるので、試料1の反応状態を分析することができ、試料表面で誘起される反応の解析を行うことができる。しかも、吸蔵室2と試料1と放出室3とが気密保持状態であるので、不純物が何等混入することがなく、それによる悪影響が存在しないので、正確な解析を行うことができる。

【0046】本発明の第三の実施形態による表面反応過程分析装置を、図9～図11に基づき説明する。この場合の試料1は図示していないが、Pd基板101として、□25mm×1mm厚、純度99.9%のものを用いた。そして、このPd基板101をアセトンで10分間超音波洗浄することにより脱脂する。次いで、真空中(1.33×10^{-8} kPa以下)において、900°Cの温度で10時間加熱処理する。その後、重王水によりPd基板101を100秒間エッティング処理することにより、表面の不純物を除去する。

【0047】次に、そのPd基板101上にアルゴンイオンビームスパッタリングし、CaOの含有率が原子数比にして約10%となるCaOとPdとの混合膜102を、1000Å厚で形成した後、さらにその上にPd層103を400Åで成膜することにより、試料1を形成した(図4参照)。その後、上記試料1を用い、本分析装置にセットすることとなる。

【0048】本分析装置も上述の分析装置と同様、実験室規模で使用されるものであり、図9に示すように、上記試料1が吸蔵室2と放出室3間の境界位置に互いに気密状態のままで配置される。その際、図10に示すように試料1の成膜面側が吸蔵室2を向き、Pd基板101が放出室3を向くようにセットされる。

【0049】本分析装置において、吸蔵室2には前述した実施の形態と同様、ロータリポンプ7a、真空バルブ7bを有する真空排気系7と、重水素ガスポンベ8a、バリアブルリークバルブ8bからなる水素供給系8と、圧力計19とが備えられ、また放出室3にはロータリポンプ9a、ターボ分子ポンプ9bからなる真空排気系9と、真空ゲージ20とが備えられている。

【0050】そして、前述した図5の分析装置と異なるのは、吸蔵室2には、表面分析手段として静電アナライザ21及びX線銃22からなるXPS計測装置と、放射線計測器としてのX線検出器14とが備えられている点にある。XPS計測装置は、試料1より放出される光電子のエネルギーを分析する静電アナライザ21と、試料表面にX線を照射するX線銃22とからなり、試料1の表面から深さ100Åまでに存在する元素の同定が可能となるように設定されている。

【0051】X線検出器14は、大気中に設置している

ため、真空と大気を仕切り、しかもX線を透過させることができるよう、X線源と吸蔵室2との間にペリリウム窓14aが設けられている。なお、吸蔵室2側の真空排気系として、ロータリポンプ7aと真空バルブ7bとの間にターボ分子ポンプ7cが設けられると共に、真空バルブ7bと吸蔵室2間に吸蔵室用の真空ゲージ7dが接続されている。

【0052】本実施の形態においては、まず試料1が吸蔵室2と放出室3間にセットされる。この場合も試料1は図10に示すように、成膜されたPd層103側が吸蔵室2、Pd基板101側が放出室3となるように配置される。試料1のセット後、吸蔵室2側の真空排気系7及び放出室3側の真空排気系9をそれぞれ駆動し、両室を所定圧の高真空中状態とする。このとき、吸蔵室2と放出室3との両室は真空ゲージ7c、20で計測し、 1.33×10^{-8} kPaとする。

【0053】次いで、所定の高真空中状態となったところで、XPS計測装置により吸蔵室2内の試料表面の状態を計測し、試料表面に存在する物質を計測する。かかる計測後、吸蔵室2内の真空排気系の真空バルブ7bを閉じる一方、水素供給系のバリアブルリークバルブ8bを開けることにより、吸蔵室2に重水素ガスを導入し続ける。このとき、吸蔵室2内の圧力は圧力計19によりモニタし、1気圧に保ち、この状態で240時間維持することにより反応状態を監視する。

【0054】但し、XPS計測装置は高真空中でのみ計測可能な装置であるので、この時間内では動作させないでおき、X線検出器14を動作させ、該X線検出器14により試料1から放出されるX線量を検出可能としている。しかる後、上記所定時間が経過した後は、バリアブルリークバルブ8bを閉じると共に、真空排気系7の真空バルブを7bを開くことにより、吸蔵室2を再び真空排気する。そして、吸蔵室2内が 1.33×10^{-8} kPa以下になったとき、再度XPS計測装置を駆動し、試料表面側の元素分析を行う。その分析結果を図11に示す。

【0055】図11は、XPS計測装置により重水素が試料を透過する前と後とによる表面元素分析結果を表し、図中、破線が重水素透過前の状態、実線が重水素透過後の曲線である。この図によれば、重水素透過後のスペクトルには、イオウ(S)、珪素(Si)の結合エネルギーに相当する位置にピークが存在し、従って、試料1に重水素が透過することにより、試料1の表面にイオウ、珪素が生成されたことを意味している。

【0056】このように、重水素を透過する前の試料表面の状態と、重水素透過した後の試料表面の状態とを計測するので、試料の反応前後の状態を分析することができ、また試料表面1に物質が生成されたことを確実に解明することができる。しかも、長時間に渡り、吸蔵室2、試料1、放出室3間に気密に保持され、またその間

で試料1が取り出すことをしていないので、実験中に外部から不純物が混入するというおそれがなく、そのため、試料表面で生成された物質を正確かつ的確に分析することができる。

【0057】図12～図14は、本発明の第四の実施形態による分析結果を示している。この実施形態においては、上述した図9に示す分析装置と同様の構成のものを用いると共に(図9参照)、試料1としても同様のものを用いた。但し、作業工程は、以下の通りである。

【0058】試料1のセット後、吸蔵室2及び放出室3の両室ともそれぞれ $1.33 \times 10^{-9} \text{ kPa}$ となるように真空排気し、その値に達した時点で、加熱ヒータ18により試料1を 70°C に加熱する。試料1がその温度に達したとき、静電アナライザ21とX線鏡22とからなるXPS計測装置により、試料1より放出される高電子のエネルギーを計測する。これにより、試料1の反応前の状態を分析することができる。

【0059】そして、上記計測後、以下の作業を実行する。

イ) 吸蔵室2側の真空排気系の真空バルブ7bを閉じると共に、水素供給系のバリアブルリークバルブ8bを開き、ポンベ8aの重水素ガスを吸蔵室2に導入して該吸蔵室2を1気圧に保ち、この状態を一定時間維持する。これにより、その間は、吸蔵室2内の重水素が吸蔵室2から試料1中を透過して放出室3に拡散することとなる。

【0060】ロ) 上記一定時間の経過後、吸蔵室2において水素供給系のバリアブルリークバルブ8bを閉じると共に、真空排気系の真空バルブ7bを開くことにより、再び真空排氣する。このとき、吸蔵室2が $1.33 \times 10^{-8} \text{ kPa}$ 以下になったとき、XPS計測装置により再度計測を行うことにより試料表面を再び分析する。ハ) 上記イ) 及びロ) を順次所定回数繰り返して行い、試料表面元素の時系列変化を評価する。本実施の形態では、上記ロ) の作業の場合、吸蔵室2に最初の重水素ガスの導入後、24時間後、76時間後、116時間後にそれを行っている。

【0061】図12はXPS計測装置により重水素が試料1を透過する前(破線で示す)と、透過後116時間後(実線で示す)の炭素(C)のXPSスペクトルである。同図によれば、ガス導入前には試料表面に不純物元素として炭素(C)が存在しており、重水素導入後116時間経過後にはそのスペクトル強度が下がっていることから、重水素透過により、試料表面の炭素(C)が減少していることがわかる。

【0062】一方、図13は図12と同様、XPS計測装置による透過前(破線で示す)と、透過後116時間後(実線で示す)のイオウ(S)、珪素(Si)のXPSスペクトルである。これによれば、破線に比べ、実線の部分的なところが上昇しているので、実験前では試料

表面に存在しなかったイオウ(S)と、珪素(Si)が重水素の透過により生成されていることがわかる。

【0063】また本実施の形態では、XPS計測装置によりガス導入前と、導入後24時間の経過後と、76時間の経過後にもXPS計測を行い、そのときの炭素(C)、イオウ(S)、珪素(Si)の検出信号強度により、試料表面に存在する原子数を算出すると共に、その時系列的变化をとるようにしており、その結果を図14に示す。図14によれば、ガス導入時では炭素(C)量が多く、またイオウ(S)、珪素(Si)が存在しなかったのに対し、炭素量が時間経過と共に次第に減少すると共に、イオウ、珪素量のそれがそれとは逆に増大している。

【0064】これによれば、図12及び図13の結果と同様、導入前では試料表面に炭素量が大きく、イオウ、珪素が存在しなかったのに対し、導入後時間が経過するに伴い、炭素量が漸減している反面、イオウ、珪素の量が増大し、イオウと珪素とが生成されたことが明白である。

【0065】従って、試料表面での水素の吸着状態や電子状態、試料表面上で生成される物質やその同位体比と、試料より放出される放射線をそれぞれ正確に計測、分析できるので、しかも重水素ガスの充填前にも、試料表面を計測して分析するので、試料1に如何なる反応が起き、またこの反応により如何なる物質が生成され、さらに反応の前後で試料が如何なる状態に変化したかを明確に解析することができる。その結果、この実施の形態によれば、時間経過に伴い試料表面に物質が種々生成されることがわかり、しかも導入時間を何回に区切ることで試料表面反応生成過程をいっそう正確に解析することができる。

【0066】なお、これまでの図示実施の形態では、吸蔵室2と放出室3との両室、あるいは何れか一方の室に放射線検出器14、17が設置された構成を示したが、また両室2、3や放出室3のみに質量分析器6、16を設けた構成を示したが、これらは図2に示す実施の形態の如く予め設置しておき、解析目的に応じて使用すれば、種々の解析目的を実現することができるものであり、従って、少なくとも解析すべき内容に応じたものを設置し、使用すれば所期の機能を得られることができる。

【0067】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、不純物混入のおそれなく、拡散材料表面での重水素の吸着状態や電子状態、また拡散材料表面から放出される放射線、拡散材料表面に微量生成される反応生成物質やその同位体比等を計測して分析することが可能になるから、拡散材料表面で誘起される反応の状態を高精度に解析することができるという効果が得られる。

【0068】また、拡散材料の反応前後の状態を分析す

ることができるので、拡散材料表面に物質が生成されたことを確実に解明することができるという効果が得られる。さらに、時間経過に伴い拡散材料表面に物質が種々生成されることがわかり、しかも導入時間を何回に区切ることで拡散材料表面反応生成過程をいつそう正確に解析することができるという効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の原理説明図である。

【図2】 本発明の第一の実施形態による表面反応過程分析装置を示す構成図である。

【図3】 図2における吸蔵室と試料と放出室間の機密保持構造を示す拡大断面図である。

【図4】 成膜処理された試料を示す拡大断面図である。

【図5】 本発明の第二の実施形態による表面反応過程分析装置を示す構成図である。

【図6】 図5における吸蔵室と成膜処理された試料と放出室間の機密保持構造を示す断面図である。

【図7】 放出室に放出された重水素分子のイオン電流の時系列変化を示す説明図である。

【図8】 試料から放出されたX線の時系列変化を示す説明図である。

【図9】 本発明の第三の実施形態による表面反応過程分析装置を示す構成図である。

【図10】 図9における吸蔵室と試料と放出室間の機密保持構造を示す断面図である。

【図11】 試料表面におけるガス導入前と導入後との元素の分析結果を示す説明図である。

【図12】 同じく試料表面におけるガス導入前と導入後との不純物(C)の分析結果を示す説明図である。

【図13】 同じく試料表面におけるガス導入前と導入後との元素の分析結果を示す説明図である。

【図14】 試料表面における生成物の時系列変化を統計化した説明図である。

【符号の説明】

1 試料

2 吸蔵室(真空チャンバー)

3 放出室(真空チャンバー)

7, 9 真空排気系

8 水素供給系

10 分光計測用光源

11 表面分析用光源

12 表面分析用アナライザー

13, 16 質量分析器

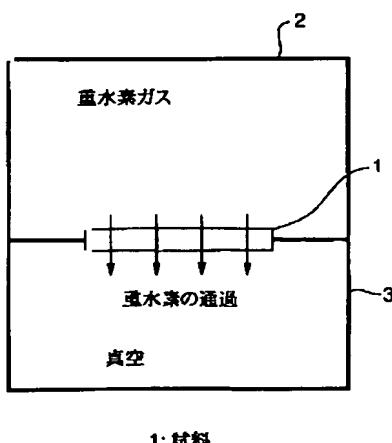
14, 17 放射線計測器(X線検出器)

15 分光計測用検出器

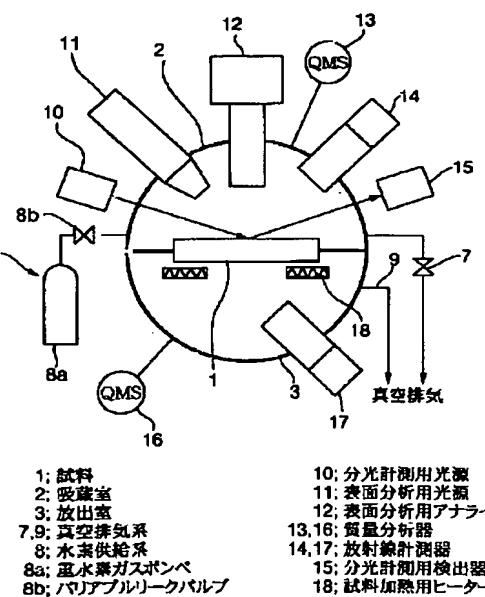
21 静電アナライザー

22 X線鏡

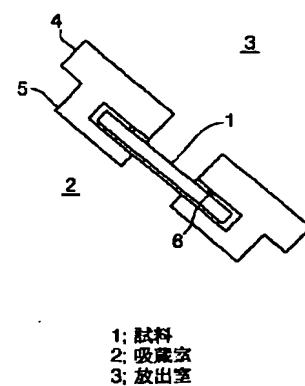
【図1】



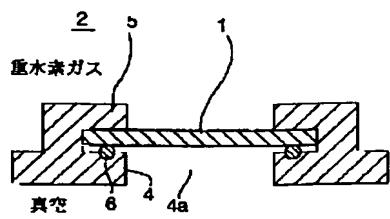
【図2】



【図6】

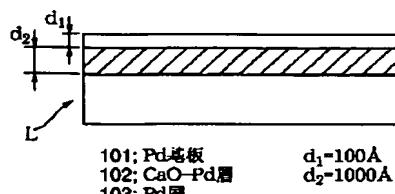


【図3】



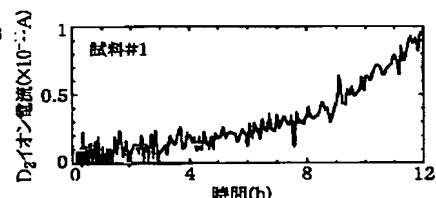
- 1: 試料
4: 真空フランジ
5: 試料ホルダー
6: Oリング

【図4】

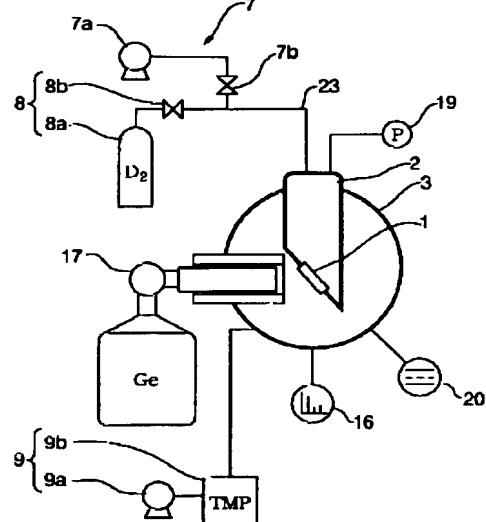


101: Pd基板
102: CaO-Pd層
103: Pd層
 $d_1=100\text{Å}$
 $d_2=1000\text{Å}$

【図7】

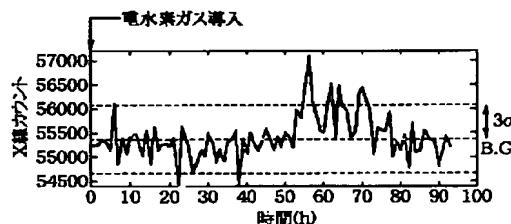


【図5】

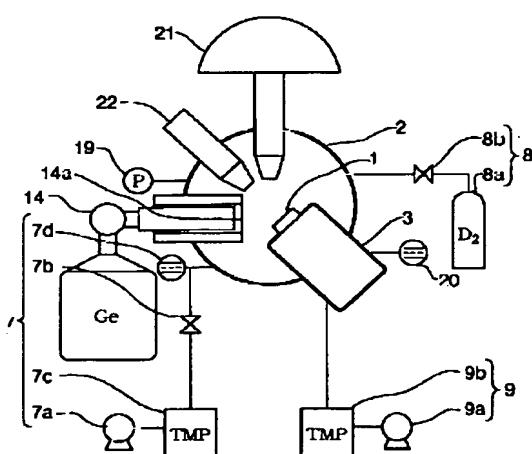


- 1: 試料
2: 吸収室
3: 放出室
7,9: 真空排気系
7a: ロータリーポンプ
7b: 真空バルブ
8: 水素供給系
8a: 重水素ガスボンベ
8b: パリアブルリーケバルブ
9a: ロータリーポンプ
9b: ターボ分子ポンプ
16: 質量分析器
17: X線計測器
19: 圧力計
20: 真空ゲージ

【図8】

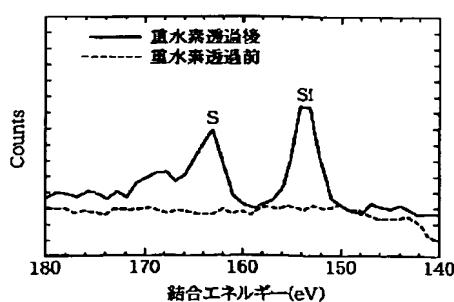


【図9】

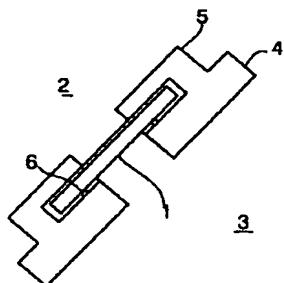


- 1: 試料
2: 吸収室
3: 放出室
7,9: 真空排気系
7a: ロータリーポンプ
7b: 真空バルブ
7c: ターボ分子ポンプ
7d: 真空シージ
8: 水素供給系
8a: 重水素ガスボンベ
8b: パリアブルリーケバルブ
9a: ロータリーポンプ
9b: ターボ分子ポンプ
14: X線計測器
21: 静電アナライザ
22: X線管

【図11】

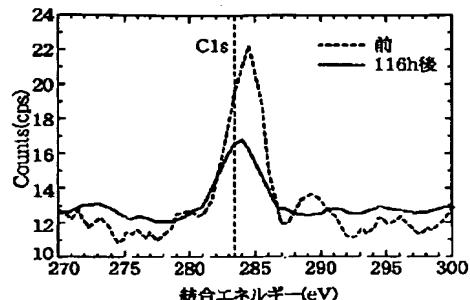


【図10】

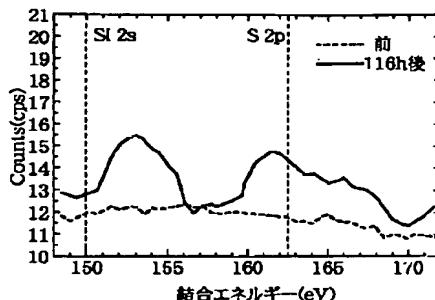


1: 試料
2: 真空室
3: 放出室

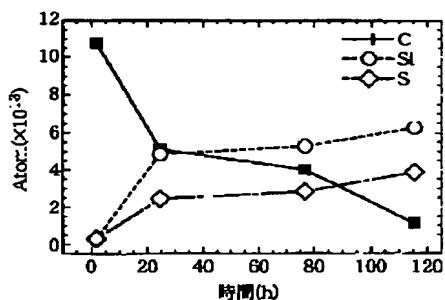
【図12】



【図13】



【図14】



フロントページの続き

(72)発明者 岩村 康弘

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1
三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

F ターム(参考) 2G001 AA01 AA03 AA10 BA06 BA08
BA09 BA12 BA16 BA28 BA30
CA01 CA02 CA03 CA04 CA05
DA02 DA06 EA04 GA03 GA16
JA14 KA02 KA13 KA20 NA01
NA03 NA07 NA08 PA07 QA01
RA03 RA04 RA05 RA20 SA10
2G059 AA05 BB08 DD16 EE02 EE12
FF06 GG00 HH01 HH02 KK01